

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08L 65/00, C08K 5/00, B32B 9/00, 27/00, C08J 5/18 // (C08K 5/00, 5:17, 5:07, 5:3475)</p>	A1	<p>(11) 国際公開番号 WO99/38918</p> <p>(43) 国際公開日 1999年8月5日(05.08.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00416</p> <p>(22) 国際出願日 1999年2月1日(01.02.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/34274 1998年2月1日(01.02.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 乙井健治(OTOI, Kenji)(JP/JP) 鈴木輝彦(SUZUKI, Teruhiko)(JP/JP) 小淵和之(OBUCHI, Kazuyuki)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 内田幸男(UCHIDA, Yukio) 〒105-0014 東京都港区芝二丁目5番10号 サニーボート芝1005 内田特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: THERMOPLASTIC CYCLOOLEFIN RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT</p> <p>(54)発明の名称 環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物および成形体</p> <p>(57) Abstract A resin composition which comprises: a thermoplastic cycloolefin resin comprising at least 70 wt.% repeating units having an alicyclic structure which is not a norbornane structure; a light stabilizer; and an ultraviolet absorber and/or an antioxidant as an optional ingredient. The composition is satisfactory in mechanical strength, elongation, chemical resistance, and weatherability and is useful especially as a film.</p>		

(57)要約

ノルボルナン構造をもたない脂環式構造を有する繰返し単位を70重量%以上含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂に光安定剤、および所望により紫外線吸収剤および／または酸化防止剤を配合してなる樹脂組成物。この樹脂組成物は、良好な機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性を有し、特に、フィルムとして有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア				

明細書

環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物および成形体

技術分野

本発明は、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性に優れた環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物に関する。

本発明は、また、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性に優れた、環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物からなる成形体に関する。

背景技術

環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、優れた耐薬品性などの特性を有し、医療用材料を始めとして、広い範囲で用いられている。しかしながら、技術の進歩に伴い、特に、屋外で使用されるプラスチックフィルムには、より高い耐劣化性の材料への改良が望まれている。例えば、農業用フィルムのような屋外で使用されるプラスチックフィルムの素材としては、古くから、塩化ビニル樹脂が用いられてきた。すなわち、屋外で使用される塩化ビニル樹脂フィルムは、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性などの特性が優れるため多用されてきた。しかしながら、近年、塩化ビニル樹脂などのハロゲン含有樹脂は、焼却時に有毒ガスが発生し環境障害を引き起こす原因として問題となっており、そのため、塩素原子などのハロゲン原子を含有しないポリマーでの代替が望まれている。中でも、環状オレフィン系熱可塑性樹脂は、焼却時に有毒ガスを発生せず、機械的強度や伸びの特性に優れているので期待されているが、耐候性や耐薬品性が未だ十分でなく、なかなか代替が進んでいないという問題点があった。

発明の開示

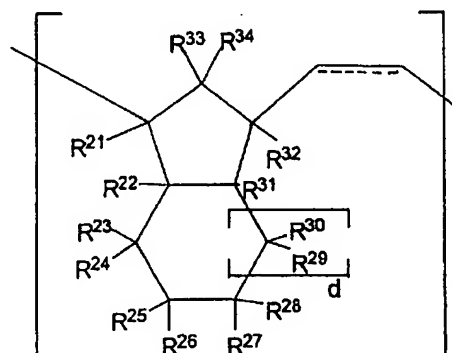
上記のような状況に鑑み、本発明の目的は、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性のいずれの特性にも優れた環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性のいずれの特性にも優れた環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物からなる成形体を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ノルボルナン構造をもたない特定の繰り返し単位を含む環状オレフィン系熱可塑性樹脂に、ヒンダードアミン系光安定剤や金属錯塩系紫外線吸収剤などを配合することにより、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性のいずれの特性にも十分優れた樹脂組成物、および該樹脂組成物を成形してなるフィルムなどの成形体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、下記式(1)で表わされる繰り返し単位(A)を70重量%以上含む環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)と、光安定剤(X)とを含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物が提供される。

式(1)



式(1)において、 $R^{21} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基、シリル基、または官能基(水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基およびシリル基の中から選ばれる少なくとも一つの官能基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、 R^{25} と R^{27} 、または R^{26} と R^{28} とが一緒になって不飽和結合を形成してもよく、また、 R^{25} と R^{26} 、または R^{27} と R^{28} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 d は0または1である。 \cdots は炭素-炭素の単結合または二重結合を表す。

さらに、本発明によれば、上記環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物を成形してなる成形体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

環状オレフィン系熱可塑性樹脂 (I)

本発明に使用される環状オレフィン系熱可塑性樹脂 (I) は、ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する前記式 (1) で表わされる繰り返し単位 (A) を含むことを特徴とする。

繰り返し単位 (A) 中のノルボルナン構造をもたない脂環構造は、主鎖および／または側鎖のいずれに含まれてもよいが、特に高い機械的強度が要求される場合には、主鎖に含まれるものが好ましい。ノルボルナン構造をもたない脂環構造としては、飽和、不飽和のいずれでもよく、高い機械的強度や耐候性が要求される場合には、飽和の脂環構造が好ましい。

前記式 (1) において、 $R^{21} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基、シリル基、または官能基（水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基およびシリル基の中から選ばれる少なくとも一つの官能基）で置換された炭化水素基であり、好ましくは、水素原子または炭化水素基であり、より好ましくは水素原子である。炭化水素基の炭素原子数は、通常 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 の範囲である。炭化水素基の具体例としては、アルキル基やアルケニル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基であり、その中でも炭素原子数 1～6 のアルキル基が特に好ましい。官能基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 のエステル基含有アルキル基などを挙げるができる。

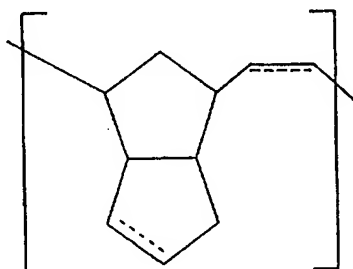
また、式 (1) 中の R^{25} と R^{27} 、または R^{26} と R^{28} とが一緒になって不飽和結合を形成してもよく、また、 R^{25} と R^{26} 、または R^{27} と R^{28} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。アルキリデン基の炭素数は、通常 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 の範囲である。

式 (1) 中の d は 0 または 1 であり、好ましくは 0 である。また、式 (1) 中

の……は炭素—炭素の単結合または二重結合を表すが、通常、単結合の割合が95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上の場合に、特に耐候性、伸びおよび耐薬品性に優れ、好適である。

上記式(1)で表されるノルボルナン構造をもたない繰返し単位(A)の中でも、下記式(2)で表されるものが最良である。

式(2)



式(2)中の……は炭素—炭素の単結合または二重結合を表すが、通常、単結合の割合が95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上の場合に、特に耐候性、伸びおよび耐薬品性に優れ、好適である。

上記のノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する式(1)で表わされる繰返し単位(A)は、それぞれ単独で、あるいは2種以上が組み合わさってもよい。

環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)中のノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する式(1)で表わされる繰返し単位(A)の具体例としては、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエンなどに由来する繰返し単位が挙げられる。

環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)中のノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する式(1)で表わされる繰返し単位(A)の含有割合は、70~100重量%、好ましくは80~100重量%、より好ましくは90~100重量%の範囲である。環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)中の式(1)で表わされる繰返し単位(A)の量が過度に少ないと、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性のいずれの特性にも劣り、好ましくない。

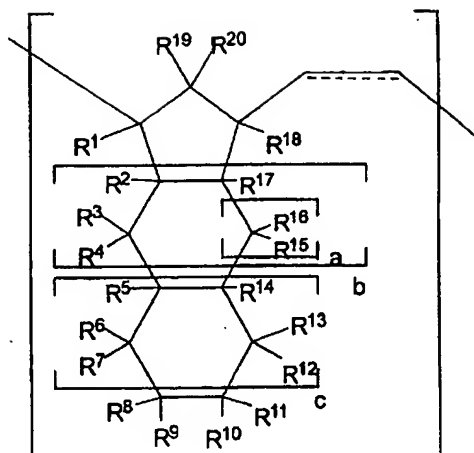
本発明に使用される環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)中のノルボルナン構

造をもたない脂環構造を含有する式(1)で表わされる繰返し単位(A)以外の残部は、格別な限定はない。そのような単位としては、例えば、式(1)で表わされる繰返し単位(A)以外の、ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(B)、ノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰返し単位(C)、および鎖状の繰返し単位(D)などが挙げられる。これらの中でも、式(1)で表わされる繰返し単位(A)以外の、ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(B)、およびノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰返し単位(B)が好ましい。環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)中の脂環構造を有する全繰返し単位〔ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(A)および(B)とノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰返し単位(C)との和〕の割合は、70重量%以上、好ましくは80重量%以上、最も好ましくは100重量%である。このときに、機械的強度、伸び、耐薬品性などの特性が高度にバランスされる。

また、脂環構造を有する全繰返し単位〔ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(A)および(B)とノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰返し単位(C)との和〕中のノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(A)の割合 $(A) / [(A) + (B) + (C)]$ も、70重量%以上、好ましくは80重量%以上である。このときに、機械的強度、伸び、耐薬品性などの特性が高度にバランスされる。

式(1)で表わされる繰返し単位(A)以外の、ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(B)の例としては、下記式(3)で表わされる繰返し単位が挙げられる。

式 (3)



式 (3) において、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基、シリル基、または官能基（水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基およびシリル基の中から選ばれる少なくとも一つの官能基）で置換された炭化水素基であり、好ましくは、水素原子または炭化水素基であり、より好ましくは水素原子である。炭化水素基の炭素原子数は、通常 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 の範囲である。炭化水素基の具体例としては、アルキル基やアルケニル基などが挙げられ、好ましくはアルキル基であり、その中でも炭素原子数 1～6 のアルキル基が特に好ましい。官能基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 のエステル基含有アルキル基などを挙げることができる。

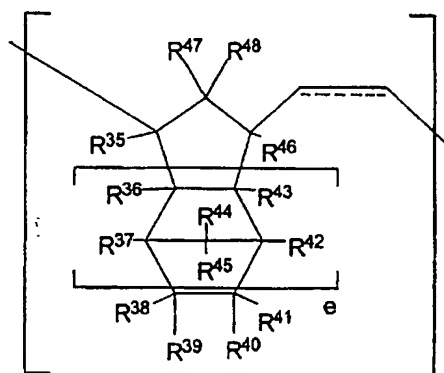
また、式 (3) 中の R^8 と R^{10} 、または R^9 と R^{11} とが一緒になって不飽和結合を形成してもよく、また、 R^8 と R^9 、または R^{10} と R^{11} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。アルキリデン基の炭素数は、通常 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 の範囲である。

式 (3) 中の a は 0 または 1 であり、好ましくは 0 である。式 (3) 中の b は 0 または 1 であり、好ましくは 1 である。式 (3) 中の c は、 $b=0$ のとき $c=0$ または 2 であり、 $b=1$ のとき $c=1$ または 2 である。

式(3)で表わされるノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰返し単位(B)の具体例としては、5-エチリデン-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ〔2.2.1〕-ヘプト-2-エン、テトラシクロ〔7.4.0.0^{2,7}.1^{10,13}〕-テトラデカ-11-エン、テトラシクロ〔7.4.0.0^{2,7}.1^{10,13}〕-トリデカ-2,4,6,11-テトラエンなどに由来する単位が挙げられる。

ノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰返し単位(C)は、格別な制限はないが、例えば、下記式(4)で表わされる繰返し単位が挙げられる。

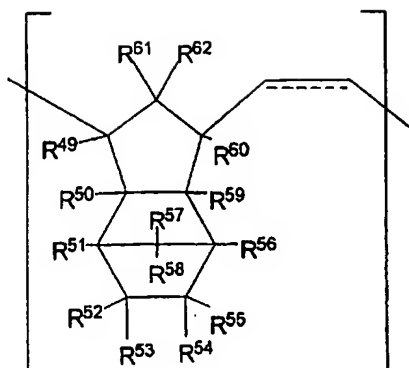
式(4)



式(4)中のR³⁵~R⁴⁸の例示および好ましい範囲は、式(1)中のR²¹~R³⁴と同様である。式(4)中のeは1~3の整数であり、好ましくは1である。式(4)中の……は炭素-炭素の単結合または二重結合を表すが、通常、単結合の割合が95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上の場合に、特に耐候性、伸びおよび耐薬品性に優れ、好適である。

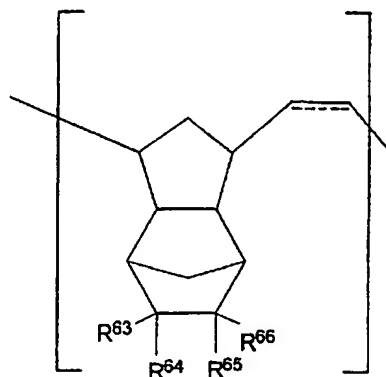
式(4)で表されるノルボルナン構造を有する繰返し単位(C)のうち、好ましいものは下記式(5)、より好ましいものは下記式(6)で表される。

式(5)



式(5)中の $R^{49} \sim R^{62}$ の例示および好ましい範囲は、式(1)中の R^{21} のものと同様である。式(5)中の……は炭素—炭素の単結合または二重結合を表すが、単結合の割合が通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上の場合に、特に耐候性、伸びおよび耐薬品性に優れ、好適である。

式(6)



式(6)中の $R^{63} \sim R^{66}$ の例示および好ましい範囲は、式(1)中の R^{21} のものと同様である。式(6)中の……は炭素—炭素の単結合または二重結合を表すが、単結合の割合が通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上の場合に、特に耐候性、伸びおよび耐薬品性に優れ、好適である。

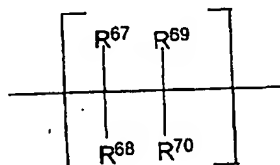
式(4)で表わされるノルボルナン構造を有する繰返し単位(C)の具体例としては、8-エチルーテトラシクロ[4.4.0.1.^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1.^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エン、8-メチルーテトラシクロ[4.4.0.1.^{2,5}.1^{7,10}]-ドデカ-3-エンおよびテトラシクロ[4.

4.0.1.^{2,5,17,10]}ードデカー3-エンなどに由来する繰返し単位が挙げられる。

これらのノルボルナン構造を有する繰返し単位(B)は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

鎖状の繰返し単位(D)としては、例えば、式(7)で表されるものが用いられる。

式(7)



式(7)中の $R^{67} \sim R^{70}$ は、式(1)中の R^{21} と同様であり、好ましくは水素原子である。

式(7)で表される鎖状の繰返し単位(D)の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどの α -オレフィン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロオレフィン、1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエンなどに由来する繰返し単位が挙げられる。

本発明に使用される環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン(またはシクロヘキサンに溶解しない場合はトルエン)を溶剤としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定されるポリイソブレン換算の重量平均分子量で、通常5,000~500,000、好ましくは7,000~300,000、より好ましくは10,000~100,000の範囲であるときに、フィルムの機械的強度、伸びおよび耐薬品性などの特性が高度にバランスされ、好適である。

本発明に使用される環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)中の上記GPCで測定される分子量が1,000以下の成分の割合は、格別限定されるものではないが、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下であるときに、機械的強度や耐薬品性が特に高められ好適である。

本発明に使用される環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)は、ゲル分が少なく良好な加工性を示す。すなわち、後記式(8)で表わされる環状オレフィン系モ

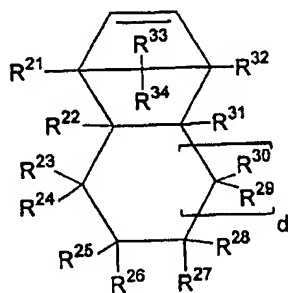
ノマーまたは該モノマーを70重量%以上含有する環状オレフィン系モノマー混合物を溶液重合し、次いで、得られた重合体を重合時に使用した溶媒と同じ溶媒に溶解して0.5重量%濃度の樹脂溶液を得、この溶液を細孔径0.5 μ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過したときに、該フィルターを通過する樹脂溶液の量がフィルター面1cm²当たり、通常1cm³以上であり、好ましくは2cc以上、より好ましくは3cc以上である。このように、ゲル分が少ないと、フィルムのような成形品の成形加工性が向上し、成形品の表面荒れ、濁りなどの成形不良が生じ難い。

(製法)

本発明に使用される上記環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)の製造は、常法に従って行うことができ、例えば、脂環式構造のオレフィン系モノマーをメタセシス触媒系存在下に重合し、必要に応じて水素添加反応を行う方法を探ることができる。

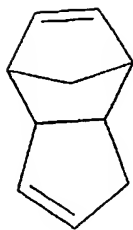
ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰り返し単位(A)を形成するオレフィン系モノマー(a)としては、下記式(8)、好ましくは下記式(9)で表されるオレフィン系モノマーが用いられる。これらのオレフィン系モノマー(a)がメタセシス重合でノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰り返し単位(A)を形成することは、例えば、特許第2534086号公報および特公平7-121981号公報などで公知である。

式(8)



式(8)中、R²¹~R³⁴およびdは式(1)における記号と同じである。

式 (9)

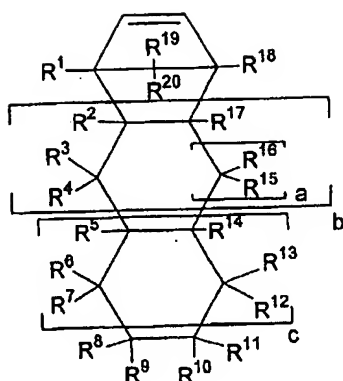


これらの式 (8) または式 (9) で表されるオレフィン系モノマー (a) は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。全モノマー中の式 (8) または式 (9) で表されるオレフィン系モノマー (a) の割合は、通常70～100重量%、好ましくは80～100重量%、より好ましくは90～100重量%の範囲である。

所望により式 (8) または式 (9) で表されるオレフィン系モノマー (a) と共重合されるモノマーは、格別限定されないが、通常、式 (1) で表わされる繰り返し単位 (A) 以外の、ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰り返し単位 (B) を形成するオレフィン系モノマー (b)、ノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰り返し単位 (C) を形成するオレフィン系モノマー (c)、および鎖状の繰り返し単位 (D) を形成するモノマー (d) などが挙げられる。これらの中でも、オレフィン系モノマー (b) およびオレフィン系モノマー (c) が好ましい。

式 (1) で表わされる繰り返し単位 (A) 以外の、ノルボルナン構造をもたない脂環構造を含有する繰り返し単位 (B) を形成するオレフィン系モノマー (b) としては、例えば、下記式 (10) で表わされるものが挙げられる。

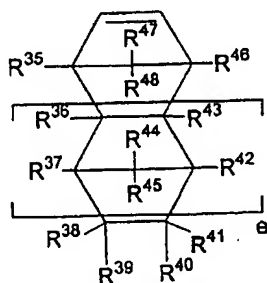
式(10)



式(10)において、 $R^1 \sim R^{20}$ 、 a 、 b および c は式(3)における記号と同じである。

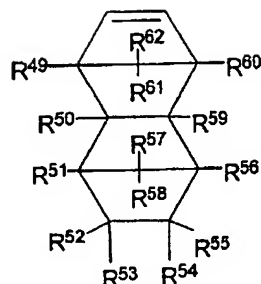
ノルボルナン構造を有する脂環構造を含有する繰返し単位(C)を形成するオレフィン系モノマー(c)としては、例えば、下記式(11)、好ましくは下記式(12)、より好ましくは下記式(13)で表されるものが用いられる。

式(11)



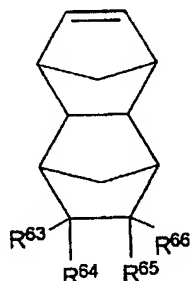
式(11)において、 $R^{35} \sim R^{48}$ および e は式(4)における記号と同じである。

式(12)



式(12)において、 $R^{49} \sim R^{62}$ は式(5)における記号と同じである。

式(13)

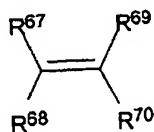


式(13)において、 $R^{63} \sim R^{66}$ は式(6)における記号と同じである。

これらのノルボルナン構造を有する脂環式構造を含有する繰返し単位(C)を形成するオレフィン系モノマー(c)は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。全モノマー中の脂環構造を有するオレフィン系モノマー〔オレフィン系モノマー(a)+オレフィン系モノマー(b)+オレフィン系モノマー(c)〕の割合は、70~100重量%、好ましくは80~100重量%の範囲、最も好ましくは100重量%である。

鎖状モノマー(d)としては、例えば、式(14)で表されるものが用いられる。

式(14)



式(14)において、 $R^{67} \sim R^{70}$ は式(7)における記号と同じである。

好適なモノマーの組み合わせとしては、(1)ジシクロペンタジエン〔オレフィン系モノマー (a)〕+8-エチルテトラシクロドデセン〔オレフィン系モノマー (c)〕、(2)ジシクロペンタジエン〔オレフィン系モノマー (a)〕+エチルノルボルネン〔オレフィン系モノマー (b)〕、(3)ジシクロペンタジエン〔オレフィン系モノマー (a)〕+テトラシクロ[7.4.0.0.0^{2,7}.1^{10,13}]-トリデカ-2, 4, 6, 11-テトラエン〔オレフィン系モノマー (b)〕+エチルテトラシクロドデセン〔オレフィン系モノマー (c)〕、および(4)ジシクロペンタジエン〔オレフィン系モノマー (a)〕+8-エチルテトラシクロドデセン〔オレフィン系モノマー (c)〕+テトラシクロドデセン〔オレフィン系モノマー (c)〕などが挙げられる。

メタセシス触媒としては、例えば、タングステン (W) やモリブデン (Mo) などのVI 属金属の化合物や、チタン (Ti) などのIV 属金属の化合物を用いることができ、好ましくはタングステン (W) 化合物やモリブデン (Mo) 化合物であり、より好ましくは、タングステン (W) 化合物が用いられる。

タングステン (W) 化合物の具体例としては、 WBr_2 、 WBr_3 、 WBr_6 、 WCl_2 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_2 、 WF_4 、 WF_6 、 WI_2 、 WI_4 、 WI_6 、 $WOBr_4$ 、 $WOCl_4$ 、 WOF_4 、 WO_2 、 H_2WO_4 、 $NaWO_4$ 、 K_2WO_4 、 $(NH_4)_2WO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $CuWO_4$ 、 $MgWO_4$ 、 $(CO)_5WC(OCCH_3)(CH_3)$ 、 $(CO)_5WC(OC_2H_5)(CH_3)$ 、 $(CO)_5WC(OC_2H_5)(C_4H_9)$ などが挙げられるが、これらの中でも WBr_2 、 WBr_3 、 WBr_6 、 WCl_2 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_2 、 WF_4 、 WF_6 、 WI_2 、 WI_4 、 WI_6 、 $WOBr_4$ 、 $WOCl_4$ 、 WOF_4 などが好ましく、 WBr_2 、 WBr_3 、 WBr_6 、 WCl_2 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_2 、 WF_4 、 WF_6 、 WI_2 、 WI_4 、 WI_6 などのハロゲン化タングステンがより好ましい。

これらのメタセシス触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができる。メタセシス触媒の使用量は通常、全単量体100重量部当たり、0.1~1.5重量部、好ましくは0.1~1.0重量部、さらに好ましくは0.1~0.5重量部である。

また、メタセシス重合を行う際は、上記メタセシス触媒とともに、助触媒を用

いることが一般的である。助触媒としては、例えば、有機アルミニウム化合物や有機スズ化合物などが挙げられ、好ましくは有機アルミニウム化合物である。有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムや、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライドなどが挙げられるが、好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライドである。

これらの助触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができる。助触媒の使用量は、メタセシス触媒1mol当たり、通常0.01~30mol、好ましくは0.1~20mol、さらに好ましくは1~10molである時に、ゲルの発生が少なく、かつ、重合活性が高く高分子量体が得られやすくなり、好ましい。

上記メタセシス触媒と助触媒の組み合わせでは、特に、タングステン(W)系化合物と有機アルミニウム化合物の組み合わせが好ましい。しかしながら、本発明における好適な、ノルボルナン構造をもたないくり返し単位(A)を有し、高分子量で(具体的には、重量平均分子量が5,000~500,000、好ましくは7,000~300,000、より好ましくは10,000~100,000)、かつ、低分子量成分が少ない(具体的には、分子量が1,000以下の成分の割合が20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下)環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)を製造する場合には、タングステン(W)系化合物と有機アルミニウム化合物の他に、調整剤を用いることが好ましい。

調整剤としては、アルコール、アミンなどの活性水素を含有する極性化合物、およびエーテル、エステル、ケトン、ニトリルなどの活性水素を含有しない極性化合物から選ばれる少なくとも1種の極性化合物を用いることができる。上記活性水素を含有する極性化合物は、ゲル化を防ぎ、高分子量の重合体を得るのに有効であり、なかでもアルコールが好ましい。また上記活性水素を含有しない極性化合物は、重合体中の低分子量成分の生成を抑制するのに有効であり、中でもエ

ーテル、エステル、ケトンが好ましく、特にケトンがより好ましい。

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの飽和アルコールや、フェノール、ベンジルアルコールなどの不飽和アルコールなどが挙げられるが、好ましくはプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノールである。

エーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルやトリエチレングリコールジブチルエーテルなどが挙げられ、これらの中でもジイソプロピルエーテル、ジエチルエーテルが好ましい。

エステルとしては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸イソプロピルなどが挙げられ、これらの中でも酢酸メチルや酢酸エチルが好ましい。

ケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルフェニルケトン、ジフェニルケトンなどが挙げられ、これらの中でもアセトンやメチルエチルケトンが好ましい。

ニトリルとしては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、*t*-ブチロニトリルなどが挙げられ、これらの中でもベンゾニトリルや*t*-ブチロニトリルが好ましい。

これらの調整剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができる。特に、本発明においては、活性水素を含有する極性化合物と活性水素を有さない極性化合物を組み合わせるのが好ましく、特にアルコールとケトン、アルコールとニトリル、アルコールとエーテルおよびアルコールとエステルとの組み合わせが好ましい。調整剤の使用量はメタセシス触媒1mol当たり、通常、0.01~20mol、好ましくは0.1~10mol、さらに好ましくは1~5molの範囲である。

重合反応は、通常、溶剤存在下で行う。溶剤としては、例えば、ベンゼン、ト

ルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；などが挙げられ、好ましくは、トルエン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどであり、さらに好ましくはトルエン、シクロヘキサンである。これらの溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その使用量は、単量体100重量部当たり、通常10～1,000重量部、好ましくは50～700重量部、より好ましくは100～500重量部の範囲である。

重合条件は、重合温度が、通常-10℃～200℃、好ましくは0℃～100℃、より好ましくは10℃～80℃の範囲であり、重合時間が、通常30分～10時間、好ましくは1時間～7時間、より好ましくは2時間～5時間の範囲である。重合温度が高すぎると分子量1,000以下の成分が増え、低すぎると反応速度が遅すぎて反応率が上がらない。

重合反応終了後に、水素化触媒を添加して、引き続き水素化反応を行うことができる。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されるものであれば格別な制限はなく、通常不均一系触媒や均一系触媒が用いられる。

不均一系触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、またはこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒：ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナなどが挙げられる。

均一系触媒としては、例えば、遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物またはアルキルリチウムの組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、酢酸コバルト／トリイソブチルアルミニウム、酢酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、酢酸ニッケル／トリイソブチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンクロリド／*n*-ブチルリチウム、ジルコノセンクロリド／*n*-ブチルリチウムなどの組み合わせからなる。

る触媒が挙げられる。

これらの水素化触媒は、それぞれ単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。水素化触媒の使用量は、重合体100重量部当たり、通常0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～30重量部の範囲である。

水素化反応は、通常1～150 kg/cm²の水素圧下、0～250℃、好ましくは20～200℃の温度範囲、1時間～20時間の反応時間で行われる。

本発明に使用される環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)は、上記水素化反応後に、反応液をろ過して水素化触媒を除去し、続いて、ろ液をアルコールなどの貧溶媒に滴下し、樹脂を凝固せしめ、得られた樹脂を乾燥して得ることができる。水素化触媒として均一系触媒を用いた場合は、水素化反応後に、反応液にアルコールや水を添加して触媒を失活させ、触媒を溶剤に不溶化させた後にろ過して水素化触媒を除去し、続いて、ろ過、凝固、乾燥することにより得ることができる。

光安定剤(X)

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物は、光安定剤(X)を含むことを特徴としている。

光安定剤(X)としては、樹脂工業で一般的に使用されるものであれば格別な限定がなく用いることができるが、ヒンダードアミン系光安定剤が特に好ましく用いられる。

ヒンダードアミン系光安定剤としては、格別な制限はないが、構造中に3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基、ならびに、2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジル基または1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル基を有している化合物が好ましく用いられる。その具体例としては、1-[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(例えば、サノールLS2626、三共社製)、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸-ビス-(1, 2, 2, 6, 6-

ペンタメチル-4-ピペリジル) [例えば、Tinuvin 144 (日本チバガイギー社製)、アデカスタブLA-94 (旭電気化学社製)、アデカスタブLA-63P (旭電気化学社製) などが挙げられる。

これらのヒンダードアミン系光安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの光安定剤(X)の配合量(は、環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)100重量部当たり、通常0.0001~5.0重量部、好ましくは0.001~1.0重量部、より好ましくは0.01~0.5重量部の範囲である。

紫外線吸収剤(Y)

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物には、光安定剤(X)に加えて、紫外線吸収剤(Y)を配合することが好ましい。

紫外線吸収剤(Y)としては、樹脂工業で一般的に使用されるものであれば格別な限定がなく用いることができるが、例えば、金属錯塩系、ベンゾフェノン系、サリチルサン系、ベンゾトリアゾール系およびアクリレート系の紫外線吸収剤の中から選ばれる。これらの中でも、金属錯塩系、ベンゾフェノン系およびベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤の中から選ぶことが好ましく、金属錯塩系紫外線吸収剤を単独で、または、金属錯塩系紫外線吸収剤と他の紫外線吸収剤とを組合せ用いることがより好ましい。

金属錯塩系紫外線吸収剤としては、ニッケルやコバルトの錯塩が好ましく用いられる。具体例としては、ニッケル[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチル)フェノレート]ノルマルブチルアミン、ニッケル・ジブチルジチオカルバメート、ニッケル・ビス[o-エチル-3, 5-(ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)]ホスフェート、コバルト・ジシクロヘキシルジチオホスフェート、[1-フェニル, 3-メチル, 4-デカノニル, ピラゾレート(5)2]ニッケルなどが挙げられる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸3水和物、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデカロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノ

ン、4-ベンジルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタリミジルメチル)フェノール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]などが挙げられる。

サリチル酸系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサルチレート、4-*t*-ブチルフェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、フェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。

アクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどが挙げられる。

これらの紫外線吸収剤(Y)は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。これらの紫外線吸収剤(Y)の配合量は、環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)100重量部当たり、通常0.0001~5.0重量部、好ましくは0.001~1.0重量部、より好ましくは0.01~0.5重量部の

範囲である。

光安定剤 (X) に紫外線吸収剤 (Y) を併用することによって、本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物の耐候性は飛躍的に増大する。すなわち、後記実施例 (表 1) に示すように、成形品の耐候性を全光線透過率の減少率で評価し (耐候性 A)、また赤外線照射後の $\Delta Y I$ で評価した場合 (耐候性 B)、紫外線吸収剤 (Y) を配合せず光安定剤 (X) を配合したときは耐候性 A および耐候性 B ともにそこそこ良好であり (実施例 1)、また光安定剤 (X) を配合せず紫外線吸収剤 (Y) を配合したときは耐候性 A そこそこ良好であるが、耐候性 B は不良である (比較例 6)。しかしながら、光安定剤 (X) および紫外線吸収剤 (Y) の両者を配合したときは耐候性 A および耐候性 B は相乗効果により飛躍的に増大する (実施例 2)。

酸化防止剤 (Z)

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物には、光安定剤 (X) の他に、または、光安定剤 (X) と紫外線吸収剤 (Y) の他に、酸化防止剤 (Z) を含有せしめることができる。酸化防止剤 (Z) を組合せることにより、樹脂組成物の耐候性がより向上する。

使用される酸化防止剤 (Z) としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-(1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭 63-179953 号公報や特開平 1-168643 号公報に記載されるアクリレート系フェノール化合物；2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'

-ブチリデン-ビス(6-*t*-ブチル-*m*-クレゾール)、4, 4'-チオビス
 (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-
 ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-*t*-
 ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,
 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウン
 デカン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェ
 ニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-
t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-
 (3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メ
 タン[すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-*t*-
 ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)]、トリエチレングリコール
 ビス(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオ
 ネート)、トコフェノールなどのアルキル置換フェノール系化合物; 6-(4-
 ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-
 1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルアニリノ)-
 2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-
 3-メチル-5-*t*-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3,
 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス-(3, 5-ジ-*t*-ブチ
 ル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フ
 エノール系化合物; などが挙げられる。これらの中でも、アクリレート系フェノ
 ール化合物やアルキル置換フェノール系化合物が好ましく、アルキル置換フェノ
 ール系化合物が特に好ましい。

これらのフェノール系酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組
 み合わせて用いることができる。フェノール系酸化防止剤の配合量は、環状オレ
 フィン系熱可塑性樹脂(I) 100重量部当たり、通常0.0001~5.0重
 量部、好ましくは0.001~1.0重量部、より好ましくは0.01~0.5
 重量部の範囲である。

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別
 な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホス

ファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、トリス（シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4，4'-*t*-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（フェニル-ジアルキル（C12～C15）ホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（ジフェニルモノアルキル（C12～C15）ホスファイト）、1，1，3-トリス（2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、テトラキス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（イソデシルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（ノニルフェニルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジメチルフェニルホスファイト）、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，6-ジ-*t*-ブチルフェニルホスファイト）などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイトなどが特に好ましい。

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3，3-チオジプロピオネート、ジミリスチル3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3，3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3，3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ β -ラウリル-チオ-プロピオネート）、3

、9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。

これらのリン系酸化防止剤およびイオウ系酸化防止剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができるが、フェノール系酸化防止剤と組合せて使用することが好ましい。。これらの酸化防止剤の配合量は、環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)100重量部当たり、通常0.0001~5.0重量部、好ましくは0.001~1.0重量部、より好ましくは0.01~0.5重量部の範囲である。

その他の配合剤

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、その他の配合剤を添加することができる。その他の配合剤としては、樹脂工業で一般的に用いられるものであれば格別な限定はないが、例えば、滑剤、可塑剤、顔料、近赤外吸収剤、帯電防止剤などを挙げることができる。

滑剤としては、例えば、無機微粒子を用いることができる。ここで、無機微粒子とは、周期表の1族、2族、4族、6族、7族、8~10族、11族、12族、13族、14族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩、およびそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物、天然鉱物などの粒子が挙げられる。

具体的には、硼砂(硼酸ナトリウム含水塩)などの1族元素化合物；炭酸マグネシウム、燐酸マグネシウム、酸化マグネシウム(マグネシウア)、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、フッ化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム(石膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、フッ化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸亜鉛、チタン酸ランタン、チタン酸ビスマス、チタン酸鉛、炭酸バリウム、燐酸バリウム、硫酸バリウム、亜燐酸バリウムなどの2族元素化合物；二酸化チタン(チタニア)、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、一

酸化ジルコニウムなどの4族元素化合物；二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデンなどの6族元素化合物；塩化マンガン、酢酸マンガンなどの7族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルトなどの8～10族元素化合物；ヨウ化第一銅などの11族元素化合物；酸化亜鉛、酢酸亜鉛などの12族元素化合物、酸化アルミニウム（アルミナ）、水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、アルミノシリケート（珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト）などの13族元素化合物、酸化珪素（シリカ、シリカゲル）、石墨、カーボン、グラファイト、ガラスなどの14族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母（マイカ、キンウンモ）、パイロースズなどの天然鉱物の粒子が挙げられる。ここで用いられる無機微粒子の平均粒径は、特に制限はないが、好ましくは0.01～3 μ mの範囲である。

可塑剤としては、例えば、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリエチルフェニルフォスフェート、ジフェニルクレジルフォスフェート、モノフェニルジクレジルフォスフェート、ジクレジルモノキシレニルフォスフェート、アリールアルキルフォスフェート、ジフェニルモノキシレニルフォスフェート、モノフェニルジキシレニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、トリクロルエチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）フォスフェートなどのリン酸トリエステル系可塑剤；フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル系可塑剤；オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステルなどの脂肪酸一塩基酸エステル系可塑剤；アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-脂肪酸二塩基酸エステル系可塑剤；二価アルコールエステル系可塑剤；オキシ酸エステル系可塑剤；が使用できるが、これらの中でもリン酸トリエステル系可塑剤が好ましく、トリクレジルフォスフェート、トリキシリルフォスフェートが特に好ましい。

さらに、柔軟化剤ないし可塑剤として、主骨格が主にC-CまたはC=C構造である常温で液状の炭化水素ポリマーが好ましく用いられる。液状炭化水素ポリ

マーの中でも、主鎖の中に炭化水素環をもたない直鎖状または分岐鎖状の液状炭化水素ポリマーが好ましい。また、得られる組成物が耐候性に優れることから、 $C=C$ 構造はもたないものが好ましい。この液状炭化水素ポリマーの分子量は、好ましくは10,000以下、より好ましくは200~8,000、特に好ましくは300~4,000の範囲である。

液状炭化水素ポリマーの具体例としては、スクアラン ($C_{30}H_{62}$ 、 $M_w=422.8$)、流動パラフィン（ホワイトオイル、JIS K2231に規定されるISO VG10、ISO VG15、ISO VG32、ISO VG68、ISO VG100、VG8およびVG12など）、ポリイソブテン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレンなどが挙げられる。これらの中でもスクアラン、流動パラフィンおよびポリイソブテンが好ましい。

顔料としては、例えば、ピグメントレッド38などのジアリド系顔料；ピグメントレッド48：2、ピグメントレッド53、ピグメントレッド57：1などのアゾレーキ系顔料；ピグメントレッド144、ピグメントレッド166、ピグメントレッド220、ピグメントレッド221、ピグメントレッド248などの縮合アゾ系顔料；ピグメントレッド171、ピグメントレッド175、ピグメントレッド176、ピグメントレッド185、ピグメントレッド208などのベンズイミダゾロン系顔料；ピグメントレッド122などのキナクリドン系顔料；ピグメントレッド149、ピグメントレッド178、ピグメントレッド179などのペリレン系顔料；ピグメントレッド177などのアントラキノン系顔料が挙げられる。

近赤外線吸収剤としては、例えば、シアニン系近赤外線吸収剤；ピリリウム系近赤外線吸収剤；スクワリリウム系近赤外線吸収剤；クロコニウム系近赤外線吸収剤；アズレニウム系近赤外線吸収剤；フタロシアニン系近赤外線吸収剤；ジチオール金属錯体系近赤外線吸収剤；ナフトキノ系近赤外線吸収剤；アントラキノ系近赤外線吸収剤；インドフェノール系近赤外線吸収剤；アジ系近赤外線吸収剤；などが挙げられる。また、市販品の近赤外線吸収剤SIR-103、SIR-114、SIR-128、SIR-130、SIR-132、SIR-152、SIR-159、SIR-162（以上、三井東圧染料製）、Kayasor

b IR-750, Kayasorb IRG-002, Kayasorb IRG-003, IR-820B, Kayasorb IRG-022, Kayasorb IRG-023, Kayasorb CY-2, Kayasorb CY-4, Kayasorb CY-9 (以上、日本化薬製)などを挙げることできる。

帯電防止剤としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルスルホン酸ホスホニウム塩などのアルキルスルホン酸塩；ステアリン酸のグリセリンエステルなどを挙げるができる。

これらのその他の配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。その他の配合剤の使用量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

その他のポリマー成分

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物には、所望に応じてその他のポリマーを配合することができる。その他のポリマーとしては、例えば、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂を挙げるができる。

ゴム質重合体としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴムなどのジエン系ゴム；スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエン・イソプレン三元共重合体ゴム；ジエン系ゴムの水素添加物；エチレン・プロピレン共重合体などのエチレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・その他の α -オレフィンの共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム；エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 α -オレフィン・ジエン共重合体、イソブチレン・イソプレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などの α -オレフィン・ジエン系重合体ゴム；ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴムなどの熱可塑性エラストマー；水素添加熱可塑性エラストマー；ウレタン系熱可塑性エラストマー；ポリアミド系熱可塑性エラストマー；1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマーなどが挙げ

られる。

その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66などのポリアミド；エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。

これらのその他のポリマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。その他のポリマーの配合量は、環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I) 100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは70重量部以下、より好ましくは50重量部以下、最も好ましくは30重量部以下である。

環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物は、常法に従って調製することができる。具体的には、環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)、光安定剤(X)および必要に応じて上記他の所望成分を、押出機、ニーダー、ロールなどで機械的にブレンドする方法、これら各成分を適当な良溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などの溶媒に溶解し、またはそれぞれ別々に溶解した後混合し、溶媒を除去する方法、さらにはこれらの方法を組み合わせた方法などが挙げることができる。

成形体

本発明の成形体は、上記環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる。本発明の成形体は、機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性に優れるため、種々の形態の成形体として用いられるが、フィルム、シートおよび板が好ましく用いられる。特に、農業用や医療・食品などの包装用などのフィルムとして好適である。

成形方法は、常法に従えばよいが、例えば、フィルムの場合は、熔融成形法や溶液流延法などの方法を用いることができ、好ましくは熔融成形法が採られる。

熔融成形法でフィルムなどを作成する場合は、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。中でも、厚さムラが小さくできるTダイを用いた熔融押出法が好ましい。熔融成形法の条件は、成形方法に応じて適宜選択されるが、例えば、Tダイを用いる熔融成形法では、樹脂温度が、ガラス転移温度以上分解温度以下の範囲で適宜選択されるが、通常100～400℃、好ましくは150～350℃、より好ましくは200～300℃の範囲であり、引き取りロールの温度が通常0～200℃、好ましくは30～180℃、より好ましくは50～150℃の範囲である。

溶液流延法を用いてフィルムなどを作成する場合は、常法に従って行うことができ、例えば、各成分を溶媒に溶解または分散させた液状組成物を、適当なキャリアー（支持体）上に流延し、次いで、溶剤を乾燥除去することで行うことができる。キャリアーとしては、格別制限はなく、一般的な溶液流延法で用いられるものが使用され、例えば、ガラス板、金属ドラム、スチールベルト、ポリエステルフィルム、PVCフィルム、フッ素樹脂ベルト、金属箔などの平板、ベルトまたはロールなどを挙げることができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類；酢酸ブチルなどのエステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；メチルエチルケトンなどのケトン類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレンなどのハロゲン化溶剤などを用いることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。溶剤中の環状オレフィン系熱可塑性樹脂（I）の濃度は、製造するフィルム厚に応じて適宜選択されるが、通常0.1～60重量%、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～45重量%の範囲である。環状オレフィン系熱可塑性樹脂（I）の濃度がこの範囲にあるときに、フィルムの厚さの調製が容易でかつ製膜性にも優れ好適である。

液状組成物をキャリアー上に流延する方法としては、格別制限されないが、例

例えば、バーコーダー、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイフ、メイア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて行うことができる。液状組成物の流延は、スプレー、ハケ、ロール、スピンコート、ディッピングなどで塗布することにより行ってもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合は、繰り返し塗布することができる。

溶剤の乾燥除去には、格別制限はなく、常法にしたがって行うことができるが、残留溶剤濃度が5重量%以下、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下にするには、通常、2段階以上に分けて乾燥させる。まず、第1段階の乾燥としては、平板またはロール上のフィルムを室温～100℃、好ましくは室温～80℃の温度範囲で、残留溶剤濃度が10重量%以下、好ましくは5重量%以下になるまで乾燥する。この場合、乾燥温度が高すぎると、溶剤の揮発に際し、フィルムが発泡する。次いで、平板またはロールからフィルムを剥離し、第2段階の乾燥として室温～60℃以上、好ましくは70℃から樹脂のガラス転移温度(T_g)までの温度範囲に昇温させ、残留溶剤濃度が2重量%以下、より好ましくは、1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下になるまで乾燥する。

乾燥温度が高すぎると乾燥が進まず、温度が高すぎると発泡しやすくなる。第1段階の乾燥を行い、乾燥終了後にフィルムを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行ってもよい。溶剤の乾燥は、必要に応じて、減圧で行うことができる。

得られるフィルムには、単独またはいくつかの他のポリマーのフィルムを積層することができる。積層されるポリマーの種類は格別限定されることはなく、用途に応じて適宜選定される。ポリマーフィルムの積層方法は、格別制限はないが、一般に、押出ラミネート法、ドライラミネート法、ホットメルトラミネート法、無溶剤ラミネート法、共押出ラミネート法などが採られる。

また、金属、金属酸化物または半導体などの薄膜、または箔などを積層してもよい。具体的には、そのような積層材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリピリジン、ポリチオフェン、ポリアニリンなどの導電性高分子の膜、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、オリゴ(ポリ)スチレン

スルホン酸塩などの高分子電解質の膜、Au, Ag, Cu, Pt, Al, Ni, Crなどの金属の膜、インジウムチンオキサイド [$\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$], $\text{SnO}_2(\text{Sb})$, $\text{SnO}_2(\text{Fe})$, CdO , Cd_2O_3 , CdSnO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , CuI などの半導体の薄膜、 $\text{TiO}_x/\text{Ag}/\text{TiO}_x$ ($x \leq 2$)などの多層薄膜などが挙げられる。これらは、フィルムまたは箔として接着したり、プラズマ重合、スパッター、蒸着、メッキなどの手段で積層される。本発明のフィルムの片面のみならず、表裏両面に積層することもでき、また、フィルム内部への形成を含め、3層以上の多層複合体とすることもできる。

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物からなるフィルムの厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $50 \sim 150 \mu\text{m}$ のときに機械的強度、伸び、耐候性、耐薬品性に優れ、好ましい。また、得られるフィルムは、延伸することなくそのまま、または1軸または2軸延伸して用いることができる。

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、部および%は、特に断わりのない限り重量基準である。測定法は、以下の方法に従った。

(1) 重量平均分子量

シクロヘキサン(シクロヘキサンに不溶のときはトルエン)を溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリイソブレン換算の重量平均分子量を算出した。

(2) 低分子量成分

シクロヘキサン(シクロヘキサンに不溶のときはトルエン)を溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリイソブレン換算の分子量が1,000以下の割合を算出した。

(3) 水素添加率

水素添加率は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した。

(4) ガラス転移温度

ガラス転移温度は、DSC法により測定した。

(5) 機械的強度

フィルムの機械的強度試験は、30 cm×30 cm、厚み100 μmの試験片を、専用に作製した治具に展張した後水平に固定し、鉛直方向に1.2 mの高さから60 gの鉄球を落として、試験フィルムが破れるかどうかを観察した。機械的強度は、以下の4等級評価基準で判定した。

- ◎：試験回数10回中一度も破れない。
- ：試験回数10回中1～3回破れる。
- △：試験回数10回中4～6回破れる。
- ×：試験回数10回中7～10回破れる。

(6) 引張り伸び

JIS 7127に従って測定し、以下の4等級評価基準で判定した。

- ◎：10%以上
- ：5%以上、10%未満
- △：1%以上 5%未満
- ×：1%未満

(7) 耐候性

フィルムの耐候性試験は、以下の方法で評価した。

(A) JIS 5400に準じて、サンシャインウェザロメーターを用い、ブラックパネル温度83℃で試験片(10 cm×10 cm、厚み100 μm)を、光源の周囲に1分間に1回転させながら、カーボンアークに300時間曝した。耐候性は試験後のフィルムの、全光線透過率の減少率にて評価した。判定は以下の4等級評価基準によった。

- ◎：全光線透過率の減少率が1%未満である。
- ：全光線透過率の減少率が1%以上、10%未満である。
- △：全光線透過率の減少率が10%以上、50%未満である。
- ×：全光線透過率の減少率が50%以上である。

(B) 試験片(10 cm×10 cm、厚み100 μm)に赤外線ランプ(500 W)を30 cm距離を離して、1週間照射した。試験前後の試験片のΔYIを測定し、以下の4等級試験評価基準で判定した。

◎： $\Delta Y I$ が0.3未満である。

○： $\Delta Y I$ が0.3以上、1未満である。

△： $\Delta Y I$ が1以上、2未満である。

×： $\Delta Y I$ が2以上である。

(8) 耐薬品性

試験片(10 cm×10 cm、厚み100 μ m)にサラダ油を湿らせた布を当てて、80分間保持した後に、試験片を目視で観察し、以下の4等級評価基準で耐薬品性を判定した。

◎：10回試験中、全ての試験片において、白化やクラックを生じない。

○：10回試験中1～2回白化あるいはクラックを生じる。

△：10回試験中3～5回白化あるいはクラックを生じる。

×：10回試験中6回以上白化あるいはクラックを生じる。

(9) ゲル分

重合体を、重合時に使用した溶媒と同じ溶媒に溶解して0.5重量%濃度の重合体溶液を調製し、この溶液を細孔径0.5 μ mのポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過したときに該フィルターを通過する重合体溶液の量(cc)を測定した。ろ過量が多いほど、ゲル量が少なく、その結果フィルムなどの成形加工性が向上し、表面荒れ、濁りなどの成形品欠陥も少なくなる。

(10) フィルム外観

フィルムの任意の箇所から10 cm²の大きさの断片を切断し、100枚のフィルム断片試料について目視観察を行い、表面荒れ、濁りによる斑点の発生状況を判定した。評価結果は、これらの欠点のみられる試料数で表わした。

参考例1

窒素で置換した1リットルのフラスコにジシクロペンタジエンとメチルテトラシクロドデセンの85：15の混合モノマー5 gとシクロヘキサン120 gを加え、重合触媒としてトリ-*i*-ブチルアルミニウム [*i*Bu₃Al] 0.57 mmol、反応調整剤としてイソブチルアルコール0.57 mmolとアセトン0.189 mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン3.79 mmolを添加した。ここに、六塩化タングステン0.076 mmolを添加し、60℃で5分間

攪拌した。次いで、反応系を60℃に保持しながら、ジシクロペンタジエンとメチルテトラシクロドデセンの85:15の混合モノマー45gと、六塩化タングステン0.114mmolとシクロヘキサンとの混合溶液をそれぞれ系内に連続的に滴下した。滴下終了後、さらに30分間攪拌して開環重合を終了させた。

このようにして得られた開環重合体の重量平均分子量(Mw)は26,300であった。この反応溶液のガスクロマトグラフィーの分析により、未反応モノマーのピークが検出されないことから、反応率は100%であることを確認した。

この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、シクロヘキサン160gを加えた。これに水素添加触媒として、ケイソウ土担持ニッケル触媒)を2.5gと、活性アルミナ(表面積320cm²/g、細孔容量0.8cm³/g、平均粒径15μm、水澤化学製、ネオビードD粉末)を2.5g加え、反応器内を水素置換した後、約10kg/cm²で昇圧し、攪拌しながら160℃に昇温した。温度が安定したところで水素圧力を40kg/cm²に保持し、反応過程で消費される水素を補充しながら8時間反応させた。水添反応終了後、水素添加触媒および活性アルミナをろ別した後、水素添加反応液を3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1Torr以下で48時間乾燥させた。このようにして得られた重合体を重合体(a)とする。重合体(a)の重量平均分子量(Mw)は52,600、分子量が1,000以下の成分の割合は0.5重量%であった。また、重合体(a)の水添率は99.9%であり、ガラス転移温度は103℃であった。ノルボルナン環を有さない繰り返し単位は85%(計算値)であった。

参考例2

モノマーをジシクロペンタジエンとメチルテトラシクロドデセンの50:50の混合モノマーに変えた以外は、参考例1と同様に開環重合体を合成し、水添した。こうして得られた重合体を重合体(b)とする。重合体(b)の重量平均分子量(Mw)は53,500、分子量が1,000以下の成分の割合は0.45重量%であった。また、重合体(b)の水添率は99.9%であり、ガラス転移温度は118℃であった。ノルボルナン環を有さない繰り返し単位は50%(計算値)であった。

参考例 3

モノマーをジシクロペンタジエンとメチルテトラシクロドデセンの35:65の混合モノマーに変えた以外は、参考例1と同様に開環重合体を合成し、水添した。こうして得られた重合体を重合体(c)とする。重合体(c)の重量平均分子量(Mw)は53,500、分子量が1,000以下の成分の割合は0.5重量%であった。また、重合体(c)の水添率は99.9%であり、ガラス転移温度は127℃であった。ノルボルナン環を有さない繰り返し単位は35%(計算値)であった。

比較例 1～3

参考例1～3で得た重合体(a)～(c)に、樹脂成分100重量部に対して、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系酸化防止剤(Z) Irganox 1010(チバガイギー社製)0.2重量部を添加し、スクリュウ径65mmの押し出し機を用い、樹脂温度260℃で、400mm幅のTダイより押し出し、85℃のロールで引き取り厚さ100μmの樹脂フィルム(A)～(C)を作製した。

実施例 1、比較例 4、5

参考例1～3で得た重合体(a)～(c)に、樹脂成分100重量部に対して、酸化防止剤(Z)としてヒンダードフェノール系酸化防止剤 Irganox 1010(チバガイギー社製)0.2重量部と光安定剤(X)としてヒンダードアミン系光安定剤 Cyasorb UV3346(白石カルシウム社製)0.2重量部とを添加した他は、比較例1～3と同様に樹脂フィルムを作製し、樹脂フィルム(D)～(F)を得た。

比較例 6～8

参考例1～3で得た重合体(a)～(c)に、樹脂成分100重量部に対して、酸化防止剤(Z)としてヒンダードフェノール系酸化防止剤 Irganox 1010(チバガイギー社製)0.2重量部と、紫外線吸収剤(Y)としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン(SEESORB 100、白石カルシウム社製)0.2重量部とを添加した他は、比較例1～3と同様に樹脂フィルムを作製し、樹脂フィルム(G)～(I)を得た。

実施例 2、比較例 9、10

参考例 1～3 で得た重合体 (a)～(c) に、樹脂成分 100 重量部に対して、酸化防止剤 (Z) としてヒンダードフェノール系酸化防止剤 Irganox 1010 (チバガイギー社製) 0.2 重量部、光安定剤 (X) としてヒンダードアミン系光安定剤 Cyasorb UV3346 (白石カルシウム社製) 0.2 重量部、紫外線吸収剤 (Y) としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン (SEESORB 100、白石カルシウム社製) 0.2 重量部を添加した他は、比較例 1～3 と同様に樹脂フィルムを作製し、樹脂フィルム (J)～(L) を得た。

作製したフィルム (A)～(L) の機械的強度、伸び、耐薬品性および耐光性を測定し、表 1 に示した。

表 1

	重合体	フィルム	強度	伸び	耐薬品性	耐候性 A	耐候性 B	ゲル分 (cc)	フィルム外観
比較例 1	a	A	○	◎	○	△ (23%)	△ (1.9)	>3	5
比較例 2	b	B	△	○	○	△ (29%)	△ (1.8)	2.8	7
比較例 3	c	C	△	△	△	△ (35%)	△ (1.9)	2.6	18
実施例 1	a	D	○	◎	○	○ (4%)	○ (0.6)	>3	2
比較例 4	b	E	△	○	○	○ (7%)	○ (0.5)	2.8	5
比較例 5	c	F	△	△	△	○ (8%)	○ (0.6)	2.6	13
比較例 6	a	G	○	◎	○	○ (3%)	△ (1.2)	>3	3
比較例 7	b	H	△	○	○	○ (5%)	△ (1.3)	2.8	6
比較例 8	c	I	△	△	△	○ (6%)	△ (1.5)	2.6	16
実施例 2	a	J	○	◎	○	◎ (<1%)	◎ (0.1)	>3	1
比較例 9	b	K	△	○	○	◎ (<1%)	◎ (0.2)	2.8	5
比較例 10	c	L	△	△	△	◎ (<1%)	◎ (0.2)	2.6	13

耐候性 A : 全光線透過率の減少率

耐候性 B : 赤外照射後の ΔYI 値

ゲル分 : フィルター透過量 (cc)

フィルム外観 : 不良フィルム枚数

表 1 から本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物より得たフィルムは、全ての試験において良好な結果を示していることがわかる。また、ノルボルナン構造を有さない繰り返し単位の多いもの (比較例 1～3、実施例 1> 比較例 4～7> 実施例 2、比較例 8～10) が、機械的強度、伸びおよび耐薬品性に優れることがわかる。また、本発明で用いる環状オレフィン系熱可塑性樹脂に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤 (Z) とヒンダードアミン系光安定剤 (

X)、または、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(Z)とベンゾフェノン系紫外線吸収剤(Y)を添加し、成形してなるフィルム(比較例2、5、実施例2、または比較例3、6、9)より、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(Z)、ヒンダードアミン系光安定剤(X)およびベンゾフェノン系紫外線吸収剤(Y)を添加し成形してなるフィルム(実施例4)が特に、耐候性に優れることがわかる。

参考例4

モノマーをジシクロペンタジエンに変えた以外は、参考例1と同様に重合体を合成し水添した。こうして得られた重合体を重合体(e)とする。重合体(e)の重量平均分子量(Mw)は53,000、分子量が1,000以下の成分の割合は2.5重量%であった。重合体(e)の水添率は99.9%であり、ガラス転移温度は97℃であった。ノルボルナン環を有さない繰り返し単位は100%(計算値)であった。

参考例5

反応調整剤のアセトンを用いない以外は、参考例4と同様に重合体を合成し水添した。こうして得られた重合体を重合体(f)とする。重合体(f)の重量平均分子量(Mw)は52,800、分子量が1,000以下の成分の割合は5.0重量%であった。重合体(f)の水添率は99.9%であり、ガラス転移温度は97℃であった。

参考例6

反応調整剤のアセトンを用いないことと、反応温度を70℃にしたこと以外は、参考例4と同様に重合体を合成し水添した。こうして得られた重合体を重合体(g)とする。重合体(g)の重量平均分子量(Mw)は52,600、分子量1,000以下の成分は10.0重量%であった。重合体(g)の水添率は99.9%であり、ガラス転移温度は97℃であった。

実施例3～5

参考例4～6で得た重合体(e)～(g)に、樹脂成分100重量部に対して、酸化防止剤(Z)としてヒンダードフェノール系酸化防止剤 Irganox 1010(チバガイギー社製)0.2重量部、光安定剤(X)としてヒンダード

アミン系光安定剤 Cyasorb UV3346（白石カルシウム社製）0.2重量部、紫外線吸収剤（Y）としてベンゾフェノン系紫外線吸収剤 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン（SEESORB 100、白石カルシウム社製）0.2重量部を添加した他は、比較例1～3と同様に樹脂フィルムを作製し、樹脂フィルム（M）～（O）を得た。

作製したフィルム（M）～（O）の機械的強度、伸び、耐薬品性および耐光性を測定し、結果を表2に示した。

表2

	重合体	フィルム	強度	伸び	耐薬品性	耐候性A	耐候性B	ゲル分(CC)	フィルム外観
実施例3	e	M	◎	◎	◎	◎(<1%)	◎(0.1)	>3	1
実施例4	f	N	◎	◎	○	◎(<1%)	◎(0.1)	2.2	4
実施例5	g	O	○	◎	○	◎(<1%)	◎(0.1)	1.7	12

環状オレフィン系熱可塑性樹脂中の全ての繰り返し単位が脂環構造を有し、かつ、該繰り返し単位の全てがノルボルナン構造を有さないものであるものに、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤およびベンゾフェノン系紫外線吸収剤を添加し、成形してなるフィルムは、全ての試験において良好な結果を示した。中でも、環状オレフィン系熱可塑性樹脂中の分子量が、1,000以下の成分の割合が少ないもの（実施例3<実施例4<実施例5）が、耐薬品性、耐薬品性、機械的強度および伸びが高度にバランスされ、特に良好であった。

実施例6～8

参考例4～6で得た重合体（e）～（g）に、樹脂成分100重量部に対して、酸化防止剤（Z）としてヒンダードフェノール系酸化防止剤 Irganox 1010（チバガイギー社製）0.5重量部、光安定剤（X）としてヒンダードアミン系光安定剤 TINUVIN 944（チバガイギー社製）0.25重量部、紫外線吸収剤（Y）としてベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 2-（2'-ヒドロキシ-4-プロピル-5'-メチルフェニル）-5-クロロ・ベンゾトリアゾール（SEESORB 703、白石カルシウム社製）0.2重量部を添加

した他は、比較例 1～3 と同様に樹脂フィルムを作製し、樹脂フィルム (P) ～ (R) を得た。

作製したフィルム (P) ～ (R) の機械的強度、伸び、耐薬品性および耐光性を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

	重合体	フィルム	強度	伸び	耐薬品性	耐候性 A	耐候性 B	ゲル分 (CC)	フィルム外観
実施例 6	e	P	◎	◎	◎	◎ (<1%)	◎ (0.1)	>3	1
実施例 7	f	Q	◎	◎	○	◎ (<1%)	◎ (0.1)	2.2	4
実施例 8	g	R	○	◎	○	◎ (<1%)	◎ (0.1)	1.7	12

産業上の利用可能性

ノルボルナン構造をもたない脂環式構造を有する繰り返し単位を含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂に光安定剤を配合してなる本発明の樹脂組成物は、良好でバランスのよい機械的強度、伸び、耐薬品性および耐候性を有し、特に、ヒンダードアミン系系光安定剤および／または金属錯塩系紫外線吸収剤を配合したものは、これらの特性がより優れている。また、環状オレフィン系熱可塑性樹脂中の分子量が 1,000 以下の成分の割合が少ないものは、これらの特性が高度にバランスされている。さらに、酸化防止剤を配合すると耐候性が一段と向上する。

また、本発明の樹脂組成物はハロゲン原子を含有しないので、焼却時に有毒ガスが発生し環境障害を引き起こすという問題を生じない。

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物から成形される成形体は、格別限定されないが、特にフィルム、シートおよび板は、機械的強度、耐薬品性、水蒸気バリアー性およびガスバリアー性に優れるので、食品、薬品、タバコ、電子部品、日用品、雑貨などの包装材料；偏向フィルム、位相差フィルム、液晶基板、光拡散フィルム、プリズムフィルムなどの液晶ディスプレイ用などの低透明性と高度な光学特性が求められるフィルム；自動車の窓材やルーフ材、航空機用窓材、自動販売機用窓材、ショウウィンドウ材、ショウケース材などの強度が求め

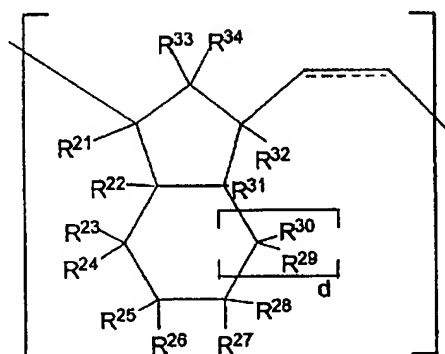
られるガラス板代替透明シートなどの光学シート；レジスト溶液用バッグ、医療用薬液バッグ、輸液バッグなどの材料；電気絶縁フィルム、フィルムコンデンサーなどの電気用フィルム；外装材、屋根材などの建築材などの建築用フィルムおよびシートなどとして用いられる。

本発明の環状オレフィン系熱可塑性樹脂成形体は、また、耐光性に優れるため、屋外で使用する成形体として好適である。特に、ハウス栽培用のハウス用フィルム、トンネル用フィルム、マルチ用フィルムなどの農業用フィルムとして好適である。

請求の範囲

1. 下記式(1)で表わされる繰り返し単位(A)を70重量%以上含む環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)と、光安定剤(X)とを含有する環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

式(1)



式(1)において、 $R^{21} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基、シリル基、または官能基(水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基およびシリル基の中から選ばれる少なくとも一つの官能基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、 R^{25} と R^{27} 、または R^{26} と R^{28} とが一緒になって不飽和結合を形成してもよく、また、 R^{25} と R^{26} 、または R^{27} と R^{28} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 d は0または1である。……は炭素—炭素の単結合または二重結合を表す。

2. さらに、紫外線吸収剤(Y)を含有する請求項1に記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

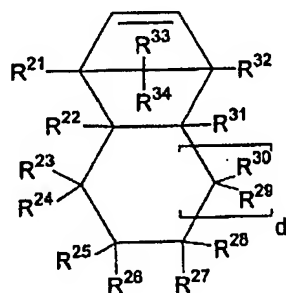
3. さらに、酸化防止剤(Z)を含有する請求項1または2に記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

4. 環状オレフィン系熱可塑性樹脂(I)の分子量1,000以下の成分割合が20重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

5. 環状オレフィン系熱可塑性樹脂 (I) の重量平均分子量が5,000～500,000である請求項1～4のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

6. 環状オレフィン系熱可塑性樹脂 (I) が、下記式 (8) で表わされる環状オレフィン系モノマーまたは該モノマーを70重量%以上含有する環状オレフィン系モノマー混合物を溶液重合し、次いで、得られた重合体を重合時に使用した溶媒と同じ溶媒に溶解して0.5重量%濃度の樹脂溶液を得、この溶液を細孔径0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターで濾過したときに該フィルターを通過する樹脂溶液の量がフィルター面1 cm^2 当たり1 cm^3 以上である請求項1～5のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

式 (8)

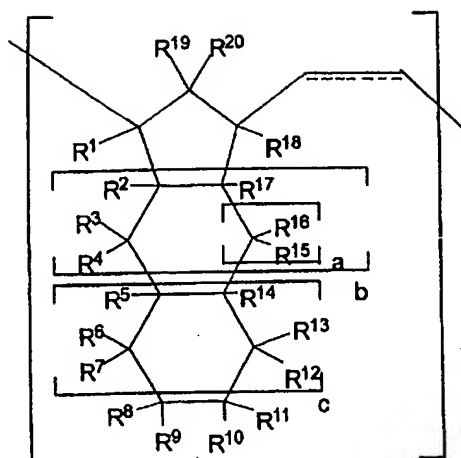


式 (8) において、R²¹～R³⁴ および d は式 (1) における記号と同じである。

7. 環状オレフィン系熱可塑性樹脂 (I) が、式 (1) で表わされる繰り返し単位 (A) 70重量%以上と、式 (1) で表わされる繰り返し単位 (A) 以外の、ノルボルナン構造をもたない脂環式構造を有する繰り返し単位 (B) およびノルボルナン構造を有する脂環式構造を含有する繰り返し単位 (C) の中から選ばれる少なくとも一種30重量%以下とからなるものである請求項1～6のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

8. 繰り返し単位 (B) が、下記式 (3) で表わされる繰り返し単位である請求項7に記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

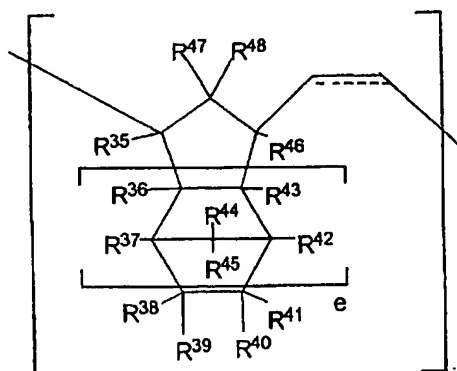
式 (3)



式(3)において、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基、シリル基、または官能基(水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基およびシリル基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、 R^8 と R^{10} 、または R^9 と R^{11} とが一緒になって不飽和結合を形成してもよく、また、 R^8 と R^9 、または R^{10} と R^{11} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 a は0または1であり、 b は0または1であり、 c は、 $b=0$ のとき $c=0$ または2であり、 $b=1$ のとき $c=1$ または2である。……は炭素—炭素の単結合または二重結合を表す。

9. 繰返し単位(C)が、下記式(4)で表わされる繰返し単位である請求項7または8に記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

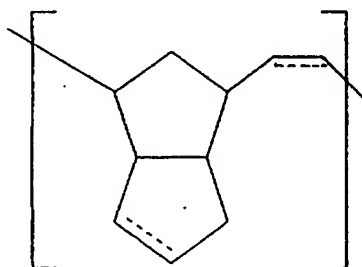
式(4)



式(4)において、 $R^{35} \sim R^{48}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基、シリル基、または官能基(水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、イミド基およびシリル基の中から選ばれる少なくとも一つの官能基)で置換された炭化水素基を表す。ただし、 R^{38} と R^{40} 、または R^{39} と R^{41} とが一緒になって不飽和結合を形成してもよく、また、 R^{38} と R^{39} 、または R^{40} と R^{41} とで、アルキリデン基を形成していてもよい。 e は1~3の整数である。.....は炭素—炭素の単結合または二重結合を表す。

10. 繰り返し単位(A)が、下記式(2)で表わされる繰り返し単位である請求項1~9のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

式(2)



式中の.....は炭素—炭素の単結合または二重結合を表す。

11. 光安定剤(X)がヒンダードアミン系光安定剤である請求項1~10のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

12. 紫外線吸収剤(Y)が、金属錯塩系、ベンゾフェノン系およびベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤から選ばれるものである請求項1~11のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

13. 紫外線吸収剤(Y)が、金属錯塩系紫外線吸収剤単独、または金属錯塩系紫外線吸収剤と他の紫外線吸収剤との組合せからなるものである請求項1~11のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

14. 酸化防止剤(Z)が、フェノール系酸化防止剤である請求項1~13のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組成物。

15. 請求項1~14のいずれかに記載の環状オレフィン系熱可塑性樹脂組

成物を成形してなる成形体。

16. フィルム形状またはシート形状に成形された請求項15記載の成形体。
17. 他のポリマーが積層された積層体である請求項16記載の成形体。
18. 金属、金属酸化物または半導体が積層された積層体である請求項16記載の成形体。
19. インジウムティンオキサイド [$\text{In}_x\text{O}_3(\text{Sn})$] が積層されてなる請求項16記載の成形体。
20. 厚みが1～500 μm である請求項16～19のいずれかに記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08L65/00, C08K5/00, B32B9/00, B32B27/00, C08J5/18 //
(C08K5/00, C08K5:17, C08K5:07, C08K5:3475)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08L65/00, C08K3/00-13/08, B32B9/00-9/06, B32B27/00-27/42,
C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-268250, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14. 10. 97), Claims ; Par. Nos. [0004], [0008], [0009], [0020] to [0023], [0034], [0035] (Family: none)	1-20
X	JP, 9-241484, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0008], [0009], [0023], [0025], [0026] (Family: none)	1-20
Y	JP, 9-263627, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 7 October, 1997 (07. 10. 97), Claims ; Par. Nos. [0036], [0037], [0067] (Family: none)	1-20
Y	JP, 6-80864, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 March, 1994 (22. 03. 94), Claims ; Par. Nos. [0009], [0010], [0015], [0016] (Family: none)	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 April, 1999 (27. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
11 May, 1999 (11. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-190726, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 31 July, 1989 (31. 07. 89), Claims (Family: none)	1-20
A	JP, 2-102256, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 13 April, 1990 (13. 04. 90), Claims ; page 3, lower left column, line 14 to page 6, upper right column (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ C08L65/00, C08K5/00, B32B9/00, B32B27/00, C08J5/18//
(C08K5/00, C08K5:17, C08K5:07, C08K5:3475)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁸ C08L65/00, C08K3/00-13/08, B32B9/00-9/06,
B32B27/00-27/42, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-268250, A (日本ゼオン株式会社), 14. 10月. 1997 (14. 10. 97), 特許請求の範囲, [0004], [0008], [0009], [0020] - [0023], [0034], [0035] (ファミリーなし)	1-20
X	J P, 9-241484, A (日本ゼオン株式会社), 16. 9月. 1997 (16. 09. 97), 特許請求の範囲, [0008], [0009], [0023], [0025], [0026] (ファミリーなし)	1-20
Y	J P, 9-263627, A (日本ゼオン株式会社), 7. 10月. 1997 (07. 10. 97), 特許請求の範囲, [0036], [0037], [0067] (ファミリーなし)	1-20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 04. 99

国際調査報告の発送日

11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-80864, A (日本ゼオン株式会社), 22. 3月. 1994 (22. 03. 94), 特許請求の範囲, [0009], [0010], [0015], [0016] (ファミリーなし)	1-20
Y	J P, 1-190726, A (日本ゼオン株式会社), 31. 7月. 1989 (31. 07. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	J P, 2-102256, A (三井石油化学工業株式会社), 13. 4月. 1990 (13. 04. 90), 特許請求の範囲, 3頁左下欄14行-6頁右上欄 (ファミリーなし)	1-20